

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 028 129 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:  
16.08.2000 Patentblatt 2000/33(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08F 220/58**, **C08F 226/02**,  
**A61K 47/32**, **A61K 7/48**

(21) Anmeldenummer: 00101919.9

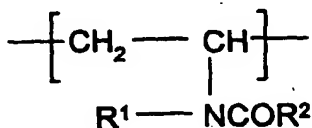
(22) Anmeldetag: 01.02.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**(71) Anmelder: **Clariant GmbH**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**(72) Erfinder:  
• **Brungs, Peter, Dr.**  
**84503 Altötting (DE)**  
• **Löffler, Matthias, Dr.**  
**65527 Niedernhausen (DE)**

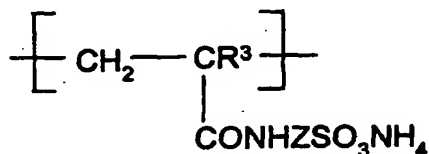
(30) Priorität: 11.02.1999 DE 19905639

(54) **Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate**

(57) Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate, vorzugsweise mit einer Partikelgröße nicht größer als 10 µm, die neben 0,01 bis 5 Gew.-% vernetzender Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, in statistischer Verteilung 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit (1) und 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit (2) enthalten,



(1)



(2)

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und Z für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe steht.

Diese Polymerisate dienen als Verdicker, vorzugsweise in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

**EP 1 028 129 A1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung wasserlöslicher oder wasserquellbarer Copolymerisate auf Basis von Ammoniumsalzen von Acrylamidoalkylsulfonsäuren und N-Vinylcarbonsäureamiden und deren Verwendung als Verdicker, Stabilisatoren von Emulsionen und Dispersionen und als Gleitmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln zur Einstellung der Viskosität wäßriger Lösungen.

## Stand der Technik

[0002] Wasser- oder lösungsmittelhaltige Mehrkomponentensysteme wie Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen werden häufig aus ökonomischen oder anwendungstechnischen Gründen oder aus Stabilitätsgründen auf höhere Viskositäten eingestellt bzw. verdickt.

So kann z.B. durch Erhöhung der Viskosität der externen oder internen Phase von Emulsionen oder Suspensionen erreicht werden, daß die Zeit bis zur Entmischung der Komponenten eines solchen Systems deutlich verlängert werden kann, was sich in einer Verlängerung der Lagerzeit bemerkbar macht. Durch Erhöhung der Viskosität wird auch bei vielen Produkten deren gleichmäßige Verteilbarkeit insbesondere auf unebenen Flächen verbessert. Dies gilt insbesondere für Hautpflegemittel und pharmazeutische Salben auf der Haut. Bei vielen technischen Produkten wie Tapetenablösern, Abbeizmitteln oder Flugzeugenteisern verhindert die erhöhte Viskosität ein vorzeitiges Abfließen von der zu behandelnden Fläche. Durch die gleichmäßigere Verteilung und verlängerte Einwirkdauer wird so die Wirksamkeit erhöht. Neben den erwähnten anwendungstechnischen Vorteilen bietet die hohe Viskosität solcher Präparate auch weitere Vorteile bei der Herstellung, Verpackung, Abfüllung und Lagerung sowie beim Transport, insbesondere ist hier aus sicherheitstechnischer Hinsicht die Verdickung saurer Medien von Bedeutung.

[0003] Generell sind die rheologischen Eigenschaften bei der Herstellung und/oder Formulierung kosmetischer, pharmazeutischer oder technischer Präparate ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz dieser Produkte in der Praxis. Die eingesetzten Verdicker sollen dabei bereits in möglichst geringen Einsatzmengen zu einer ausreichenden Verdickung führen. Jedoch sollen die Farbe und prinzipiellen Eigenschaften des zu verdickenden Mediums nicht verändert werden.

[0004] Um die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen oder lösungsmittelhaltigen Systemen, Emulsionen, Suspensionen einzustellen, werden in der Fachliteratur eine Vielzahl von unterschiedlichen Systemen angegeben. Bekannt sind beispielsweise Celluloseether und andere Cellulosederivate (z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose), Gelatine, Stärke und Stärkederivate, Natriumalginat, Fettsäurepolyethylenglykolester, Agar-Agar, Tragant oder Dextrin. Als synthetische Polymere kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und verschiedene Salze der Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxide, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether, sowie diverse Mischungen und Copolymerisate aus den o.a. Verbindungen.

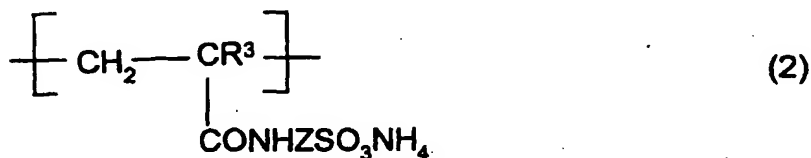
[0005] Die genannten Verbindungen zeigen jedoch bei der Anwendung vielfältige Nachteile. So sind z.B. die Cellulosederivate bzw. allgemein die auf natürlichen Rohstoffen basierenden Materialien und die daraus resultierenden Formulierungen sehr anfällig gegen Bakterien. Anwendungstechnisch fallen sie zumeist durch die Bildung unangenehmer, „fadenziehender“ Gele auf. Fettsäurepolyethylenglykolester neigen in Gegenwart von Wasser zur Hydrolyse, die dabei entstehenden unlöslichen Fettsäuren verursachen unerwünschte Trübungen. Verdickungsmittel natürlichen Ursprungs (z.B. Agar-Agar oder Tragant) weisen je nach Herkunft stark schwankende Zusammensetzung auf.

[0006] In EP-A-0 816 403 und WO 98/00 094 sind vernetzte Homopolymere aus 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonaten und deren Verwendung als Verdicker beschrieben. EP-A-0 510 246 beschreibt unter anderem vernetzte Copolymere aus N-Vinylcarbonsäureamiden und ungesättigten, mit einer Sulfonatgruppe substituierten Alkylamiden, die ebenfalls als Verdicker geeignet sind. Die Sulfonsäuregruppe liegt hierbei ausschließlich in Form der freien Säure vor oder als Alkalimetallsalz.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Ammoniumsalze verschiedener Acrylamidoalkylsulfonsäuren, insbesondere das Ammoniumsalz der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, in für kosmetische Anwendungen unbedenklichen Lösungsmitteln, wie Alkohole oder Alkoholgemische, insbesondere in tert. Butanol, hinreichend löslich sind und somit für eine Copolymerisation mit ebenfalls in diesen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen löslichen N-Vinylcarbonsäureamiden sowie als Vernetzer wirkenden Monomeren hervorragend geeignet sind. Im Gegensatz hierzu muß gemäß dem Stand der Technik in einem aprotischen Lösungsmittel gearbeitet werden. Da das für die Polymerisation eingesetzte Ammoniumsalz der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure in ionischer Form vorliegt, braucht das erhaltene vernetzte Copolymer nicht mehr umständlich neutralisiert zu werden, sondern ist sofort nach Polymerisation und Abtrennung des Lösungsmittels als Verdickungsmittel einsetzbar. Als weiterer Vorteil läßt sich durch das als Comonomer miteingebaute N-Vinylcarbonsäureamid das Verhältnis von ionischen zu neutralen Bausteinen steuern und damit die Verdickungswirkung und Salzstabilität regulieren und speziellen Anforderungen besser anpassen. Durch die Polymerisation in Alkohol bzw. Alkoholgemischen mit einem Wassergehalt von kleiner als 10

Gew.-% und hier insbesondere in tert.-Butanol erhält man außerdem Produkte, die bezüglich ihres Restgehaltes an im Produkt verbleibendem Lösungsmittel toxikologisch unbedenklich sind und so zum Beispiel in kosmetischen Produkten Verwendung finden können.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate, vorzugsweise mit einer Partikelgröße nicht größer als 10 µm, die neben 0,01 bis 5 Gew.-% vernetzender Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, in statistischer Verteilung 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit (1) und 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit (2) enthalten,

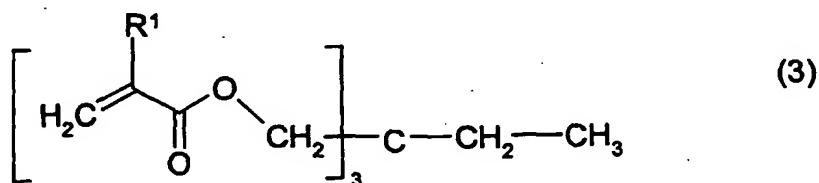


worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und Z für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe steht.

**[0009]** Bevorzugte erfindungsgemäße Polymerisate enthalten 2 bis 30 Gew.-% an Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1), vorzugsweise abgeleitet von N-Vinylformamid, 69,5 bis 97,5 Gew.-% an Struktureinheiten der allgemeinen Formel (2), vorzugsweise abgeleitet vom Ammoniumsalz der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure und 0,5 bis 2 Gew.-% an vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

**[0010]** Vernetzbare Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, leiten sich vorzugsweise ab von beispielsweise Dipropylenglykol-diallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylether, Hydrochinon-diallylether, Tetraallyloxyethan oder anderen Allyl- oder Vinylethern, multifunktionellen Alkoholen, Tetraethylenglykoldiacrylat, Triallylamin, Trimethylolpropandiallylether, Methylen-bis-acrylamid oder Divinylbenzol.

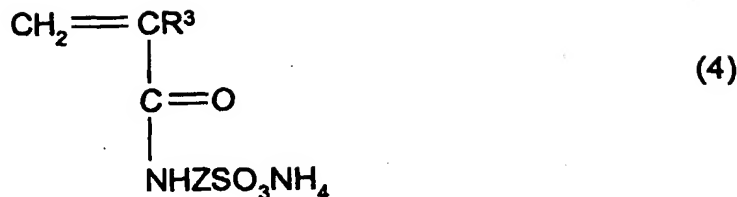
Besonders bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen ab von Monomeren der allgemeinen Formel (3),



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

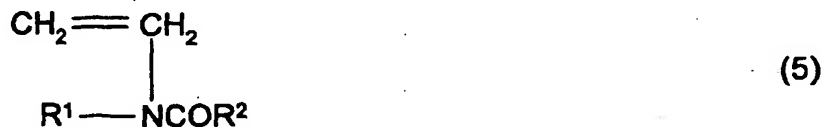
**[0011]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate besteht darin, daß man zur Herstellung der Polymerisate

a) 49,99 bis 98,99 vorzugsweise 69,5 bis 97,5, insbesondere 84,5 bis 96,5 Gewichtsteile des Ammoniumsalzes einer Acrylamidoalkylsulfonsäure der allgemeinen Formel (4)



worin  $\text{R}^3$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, in einem alkoholischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst oder dispergiert oder 49,99 bis 98,99 Gewichtsteile der aus (4) abgeleiteten freien Acrylamidosulfonsäure in einem alkoholischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst oder dispergiert und diese durch Einleiten von Ammoniak bzw. ammoniakalischer Lösung in das Ammoniumsalz überführt,

b) zu der gemäß a) erhaltenen Lösung oder Dispersion 1 bis 50 vorzugsweise 2 bis 30, insbesondere 3 bis 15 Gewichtsteile des N-Vinylcarbonsäureamids der allgemeinen Formel (5) zusetzt,



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig die oben angegebenen Bedeutungen haben,

c) zu der gemäß b) erhaltenen Lösung oder Dispersion 0,01 bis 5 vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsteile eines oder mehrerer Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen zusetzt, und

d) die Polymerisation in an sich bekannter Weise durch radikalbildende Verbindungen startet und bei einer Temperatur von 10 bis 150 °C durchführt, wobei die Wahl des in a) verwendeten alkoholischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches so erfolgt, daß die erhaltenen Polymerisate weitgehend im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unlöslich sind.

[0012] Die Polymerisationsreaktion erfolgt vorzugsweise in einem wasserlöslichen Alkohol oder einem Gemisch mehrerer Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise in tert.-Butanol. Der Wassergehalt des Alkohols oder des Gemisches mehrerer Alkohole darf 10 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst im Verlauf der Polymerisation Klumpenbildung auftreten kann. Konkret hat die Wahl der Art und der Menge des Lösungsmittels so zu erfolgen, daß die eingesetzte bzw. durch Einleiten von Ammoniak oder ammoniakalischer Lösung generierte Menge an Ammoniumsalz der Acrylamidoalkylsulfonsäure, insbesondere der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, weitgehend gelöst oder dispergiert ist. Unter weitgehend gelöst oder dispergiert ist zu verstehen, daß sich auch nach Abstellen des Rührwerks kein festes Material aus der Lösung oder Dispersion absetzt. Das im Verlaufe der Reaktion entstehende Polymerisat soll hingegen in dem gewählten Lösungsmittel (oder -gemisch) weitgehend unlöslich sein. Unter weitgehend unlöslich ist hierbei zu verstehen, daß im Verlauf der Polymerisation eine gut rührbare breiige Polymerpaste entsteht, in der sich keine Klumpen oder Verklebungen bilden dürfen. Das durch Absaugen der Paste erhältliche Filtrat darf einen Feststoffgehalt von maximal 5 Gew.-% aufweisen. Sind die Polymerisate in stärkerem Ausmaß im gewählten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslich, kann es beim Trocknen der Polymerisatpaste zu Verklumpungen kommen. Die Polymerisationsreaktion selbst wird in an sich bekannter Weise durch radikalbildende Verbindungen wie Azoinitiatoren (z.B. Azo-bis-isobutyronitril), Peroxiden (z.B. Dilaurylperoxid) oder Persulfaten in einem geeigneten Temperaturintervall von 20 bis 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, ausgelöst und über einen Zeitraum von 30 min. bis mehreren Stunden fortgeführt.

[0013] Die Copolymerzusammensetzung läßt sich durch Variation des oben beschriebenen Einsatzverhältnisses der Monomere sowie des Anteils an Vernetzer variieren und so zur Erstellung eines maßgeschneiderten Eigenschaftsprofils verwenden. Durch verstärkten Einbau von Ammoniumsalzen der Acrylamidosulfonsäuren kann beispielsweise die verdickende Wirkung der Polymerisate verbessert werden, während durch Einbau von mehr Gew.-% N-Vinylcar-

bonsäureamiden die Elektrolytverträglichkeit der Polymerisate und deren Löslichkeit in nicht wäßrigen Systemen verbessert werden kann.

Im Gegensatz zu den Polymerisaten auf Basis Acrylsäure, die im neutralen oder leicht alkalischen Bereich in 1 %iger wäßriger Lösung durchaus Viskositäten von mehr als 30 000 mPa · s zeigen, deren Verdickungsvermögen (bzw. die gemessene Viskosität), jedoch mit sinkendem pH-Wert stark nachläßt, können die erfindungsgemäß beschriebenen Copolymere ihre Viskosität (in 1 %iger wäßriger Lösung) bis zu einem sauren pH-Wert von ca. 3 aufrecht erhalten.

#### Beispiel 1:

**[0014]** In einem 1000 ml Kolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler, Innenthermometer, Einleitungsmöglichkeit für N<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> wurden 490,5 g tert. Butanol und 11,5 g Wasser vorgelegt. Anschließend wurden 80,75 g 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure eingetragen und unter starkem Rühren dispergiert, wobei eine Trübung des Lösungsmittels erhalten blieb. Über einen Zeitraum von 30 min. leitete man 6,64 g Ammoniak in den überstehenden Gasraum ein und rührte mindestens weitere 30 min. nach bis sich ein pH-Wert von 6-7 eingestellt hatte. Man gab 4,25 g N-Vinylformamid und 1,45 g Trimethylolpropantriacyrylat hinzu und spülte die Vorlage jeweils mit teil. Butanol (ca. 6 ml) nach, um Verluste bei der Zugabe zu minimieren. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf eine Temperatur von T = 60°C erwärmt, wobei die Reaktionsmischung durch gleichzeitiges Einleiten von N<sub>2</sub> inertisiert wurde. Nach Erreichen der Temperatur von T = 60°C wurden 1,0 g Dilaurylperoxid zugegeben. Die Reaktion sprang unmittelbar nach Zugabe des Initiators an, was an einem Anstieg der Temperatur und am Ausflocken des Polymers zu erkennen war. Etwa 15 min. nach dem Einsetzen der Polymerisationsreaktion wurde die Stickstoffzufuhr abgestellt. Ungefähr 30 min. nach Zugabe des Starters Dilaurylperoxid erreichte die Temperatur ein Maximum (ca. 65- 70°C). Weitere 30 min. nach Durchlaufen dieses Maximums wurde zum Rückfluß erhitzt und unter diesen Bedingungen zwei Stunden nachgerührt. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes nahm im Verlauf der Reaktion eine breiartige Konsistenz an, war aber noch gut rührbar. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff abgesaugt. Die Paste wurde bei 60 - 70 °C über 24 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 92,2 g eines feinen weißen Pulvers.

#### Beispiel 2:

**[0015]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von Trimethylolpropantriacyrylat als Vernetzer 1,65 g Trimethylolpropanmethacrylat verwendet wurden.

#### Beispiel 3:

**[0016]** Entsprechend Beispiel 1 wurde das vernetzte Copolymer aus 34 g 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, 51 g N-Vinylformamid und 1,9 g Trimethylolpropantriacyrylat hergestellt.

#### Beispiel 4:

**[0017]** Entsprechend Beispiel 1 wurde das vernetzte Copolymer aus 76,5 g 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, 8,5 g N-Vinylformamid und 1,9 g Trimethylolpropantriacyrylat hergestellt.

#### Testergebnisse:

**[0018]** Die gemäß den Beispielen gewonnenen Pulver wurden jeweils zu 1,0 Gew.-% in destilliertem Wasser aufgelöst und die Viskosität der dabei gebildeten Gele bei 25°C gemessen. Hierzu wurden in einem 600 ml Becherglas jeweils 5 g getrocknetes Polymer-Pulver in 495 g destilliertem Wasser eingerührt und die Viskosität des dabei gebildeten Gels mit einem Brookfield Viskosimeter Typ RVT bei 20 Upm gemessen. Die so hergestellten Gele eignen sich insbesondere für kosmetische Anwendungen, da sie beim Verteilen auf dem Körper ein angenehmes Hautgefühl hervorrufen.

**[0019]** Die Bestimmung der Säurestabilität erfolgte ebenfalls durch Viskositätsmessung mit dem Brookfield-Viskosimeter. Hierzu wurde das nach Herstellungsbeispiel 1 hergestellte Copolymer mit einem handelsüblichen Polymer auf Basis Acrylsäure (Carbopol® 934 der Fa. Goodrich) verglichen. Von beiden Polymeren wurden nach der oben beschriebenen Methode 1,0 %ige Gele hergestellt, deren pH-Wert gegebenenfalls durch Zugabe von NaOH bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf einem sauren (pH = ca. 3) und einen neutralen (pH = 6-7) eingestellt wurde.

Tabelle

gemessene Viskositäten der 1,0 %igen Gele		
pH-Wert	Polymer-Beispiel 1	Carbopol 934
6 - 7	64 200 mPa · s	76 600 mPa · s
ca. 3	50 200 mPa · s	140 mPa · s

**[0020]** Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen im Gegensatz zu den auf Basis von Acrylsäure aufgebauten Polymeren die erfindungsgemäß beschriebenen Polymere auch bei sauren pH-Werten sehr gute Verdickungseigenschaften.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich aus durch ihre stark verdickende Wirkung, insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen bei Konzentrationen an festem Copolymer von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bevorzugt von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von 0,7 bis 1 Gewichtsprozent bezogen auf das fertige Mittel aus. Bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser werden bei einem pH-Wert von 6 bis 7 Viskositäten von mehr als 60 000 mPa · s erreicht.

**[0022]** Die erfindungsgemäßen Copolymeren zeigen in einem weiten pH-Bereich, insbesondere im Bereich von pH 2,5 bis 7 nur relativ geringe Viskositätsänderungen. Außerdem behalten sie in den Formulierungen ihre gute Wasserlöslichkeit bei und können leicht von der Haut abgewaschen werden. Ihre verdickenden und stabilisierenden Eigenschaften kommen auch in wässrig, alkoholischen und/oder glycolhaltigen Lösungen zur Wirkung. Sie sind UV-stabil und in einem weiten Temperaturbereich von 0°C bis 50°C stabil.

**[0023]** Durch Variation der Monomeren Acrylamidosulfonsäureammoniumsalz und N-Vinylcarbonsäureamid, sowie des Anteils an Vernetzer werden Copolymere erhalten, die sowohl in Öl-in-Wasser Emulsionen, als auch in „Wasser-in-Öl“ Emulsionen bei einem pH von 7 bis 2,5 als Verdicker eingesetzt werden können. Abhängig davon, ob Lotionen mit einer vergleichsweise niedrigen oder Cremes und Salben mit hohen Viskositäten hergestellt werden sollen, enthalten Emulsionen einen Ölkörper, bestehend im wesentlichen aus Emulgator/en und einer Ölphase in den Gewichtsmengen von 5 bis 95 %, vorzugsweise 25 bis 85 % und der an 100 Gew.-% fehlenden Menge Wasser. Als Ölkörper kommen pflanzliche, tierische, mineralische und synthetische Öle zum Einsatz, beispielsweise Guerbetalkohole mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe.

**[0024]** Die Emulsionen können als Hautpflegemittel, wie beispielsweise Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcreme, Bodylotions, Salben und dergleichen vorliegen und als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0025]** Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxilierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage.

**[0026]** Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation „Kosmetische Färbemittel“ der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81 - 106, zusammengestellt sind.

**[0027]** Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, betragen.

Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen.

[0028] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verdicker näher erläutern, ohne diese darauf einzuschränken. Die Prozentangaben sind in allen Fällen Gewichtsprozente.

Beispiel 1: O/W-Creme

[0029]

A	Hostacerin DGI	(Clariant GmbH)	2,00 %
	Mineralöl, niedrigviskos		8,00 %
	Isopropylpalmitat		4,00 %
	Eutanol G	(Henkel)	4,00 %
B	Copolymer	(Clariant GmbH)	1,20 %
C	Hostapon KCG	(Clariant GmbH)	0,80 %
	Wasser		ad 100 %
	Konservierungsmittel		q.s.
	Duftstoffe		0,40 %

Herstellweise

[0030]

- I Einrühren von B in A, dann Hinzufügen von C und gut Verrühren
- II Einrühren von D in I
- III Homogenisieren

Beispiel 2: O/W-Hautmilch

[0031]

A	Hostacerin DGMS	(Clariant GmbH)	2,00 %
	Mineralöl, hochviskos		8,00 %
	Isopropylpalmitat		5,00 %
	Cetiol 868	(Henkel)	4,00 %
B	Copolymer		0,50 %
C	Hostapon KCG	(Clariant GmbH)	2,00 %
	Glycerin		4,00 %
	Wasser		ad 100 %
	Konservierungsmittel		q.s.
D	Duftstoffe		0,30 %

Herstellweise:

**[0032]**

- 5 I Aufschmelzen von A auf ca. 70 °C; Zugabe von B  
 II Erwärmen von C auf ca. 70 °C  
 III Einrühren von II in I bis zum Erkalten rühren  
 IV Zugabe von D bei ca. 35 °C  
 V Homogenisieren

10

Beispiel 3: O/W-Hautmilch

**[0033]**

15

A	Hostacerin DGL	(Clariant GmbH)	2,00 %
	Isopropylpalmitat		4,00 %
	Mandelöl		5,00 %
	Weizenkeimöl		1,00 %
	Cetiol SN	(Henkel)	8,00 %
B	Copolymer		0,60 %
C	Wasser		ad 100 %
	Konservierungsmittel		q.s.
D	Duftstoffe		0,30 %

30

Herstellweise:

**[0034]**

35

- I A und B mischen und in C einrühren  
 II D hinzufügen  
 III Homogenisieren

40 Beispiel 4: O/W-Hautmilch

**[0035]**

45

A	Hostaphat CG 120	(Clariant GmbH)	1,50 %
	Mineralöl, niedrigviskos		5,00 %
	Miglyol 812	(Dynamit Nobel)	4,00 %
	Isopropylpalmitat		6,00 %
	Sojaöl		3,00 %
	Jojobaöl		2,00 %
B	Copolymer		0,80 %

50

55



(fortgesetzt)

C	Hostapon KCG	(Clariant GmbH)	1,00 %
	Wasser		ad 100 %
	Glycerin		3,00 %
	Soda (10% in Wasser)		1,20 %
	Konservierungsmittel		q.s.
D	Duftstoffe		0,30 %

Herstellweise:

[0036]

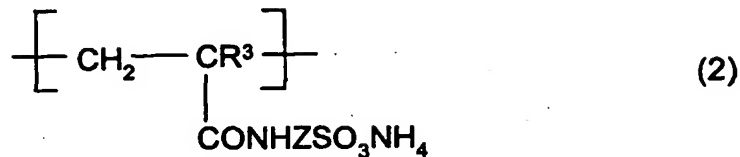
- I B in A einrühren, C dazugeben und gut vermischen  
 II D hinzufügen  
 III Homogenisieren

[0037]

Handelsprodukte		
®Hostacerin DGI	(Clariant GmbH)	Polyglyceryl-2-Sesquiosostearat
®Eutanol G	(Henkel)	Octyldodecanol
Copolymer		Copolymer gemäß Beispiel 1
®Hostapon KCG	(Clariant GmbH)	Natriumcocoylglutamat
Hostacerin DGMS	(Clariant GmbH)	Polyglyceryl-2-stearat
®Cetiol 868	(Henkel)	Octylstearat
Hostacerin DGL	(Clariant GmbH)	Polyglyceryl-2 PEG-10 Laurat
®Cetiol SN	(Henkel)	Cetearylisononanoat
®Hostaphat CG 120	(Clariant GmbH)	Octyldecylphosphat
® Miglyol 812	(Dynamit Nobel)	Capryltriglycerid

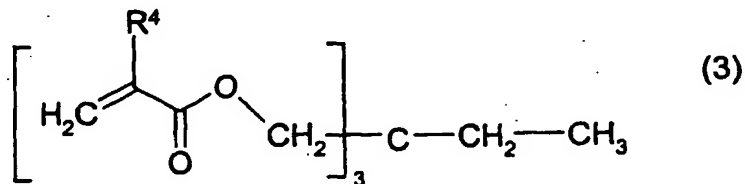
#### Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate, die neben 0,01 bis 5 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, in statistischer Verteilung 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2) enthalten,



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und Z für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe steht.

2. Wasserlösliche oder wasserquellende Polymerisate, gemäß Anspruch 1, die neben 0,5 bis 2 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, in statistischer Verteilung 2 bis 30 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und 69,5 bis 97,5 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2) beinhalten.
3. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate, gemäß Anspruch 1, die neben 0,5 bis 2 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, in statistischer Verteilung 3 bis 15 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und 84,5 bis 96,5 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2) beinhalten.
4. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das wiederkehrende Strukturelement der Formel (2) ableitet von dem Ammoniumsalz der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure.
5. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich das wiederkehrende Strukturelement der Formel (1) von N-Vinylformamid ableitet.
6. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eine durchschnittliche Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$  oder weniger aufweist.
7. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die vernetzenden Strukturen ableiten von Dipropylenglykol-diallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylother, Hydrochinon-diallylether, Tetraallyloxyethan oder anderen Allyl- oder Vinylothern, multifunktionalen Alkoholen, Tetraethylenglykoldiacrylat, Triallylamin, Trimethylolpropan-diallylether, Methylen-bis-acrylamid oder Divinylbenzol.
8. Wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die vernetzenden Strukturen ableiten von Monomeren der allgemeinen Formel (3),



worin  $\text{R}^4$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

9. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 49,99 bis 98,99 Gewichtsteile des Ammoniumsalzes der Acrylamidoalkylsulfonsäure der allgemeinen Formel (4),



worin  $\text{R}^3$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben in einem alkoholischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst oder dispergiert, oder 49,99 bis 98,99 Gewichtsteile der aus (4) abgeleiteten freien Acrylamidosulfon-säure in einem alkoholischen Lösungsmittel löst oder dispergiert und diese durch Einleiten von Ammoniak bzw. ammoniakalischer Lösung in das Ammoniumsalz überführt,

b) zu der gemäß a) erhaltenen Lösung oder Dispersion 1 bis 50 Gewichtsteile des N-Vinylcarbonsäureamids der allgemeinen Formel (5)



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, zusetzt,

c) zu der gemäß b) erhaltenen Lösung oder Dispersion 0,01 bis 5 Gewichtsteile eines oder mehrerer Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen zusetzt, und

d) die Polymerisation in an sich bekannter Weise durch radikalbildende Verbindungen startet und bei einer Temperatur von 10 bis 150 °C durchführt, wobei die Wahl des in a) verwendeten alkoholischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs so erfolgt, daß die erhaltenen Polymerisate weitgehend im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unlöslich sind.

10. Verwendung der Polymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 9 zum Verdicken von Flüssigkeiten.

11. Verwendung der Polymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 9 zum Verdicken von kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

12. Verwendung der Polymerisate gemäß der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese in den Gewichtsmengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,7 bis 1 Gew.-% eingesetzt werden.

13. Verwendung der Polymerisate gemäß der Ansprüche 10 oder 11 in einem pH-Bereich von pH 2,5 bis 7, bevorzugt im pH-Bereich 3,0 bis 5,0.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 1919

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 471 097 A (UHL KLAUS ET AL) 11. September 1984 (1984-09-11) * Ansprüche 1-5 * * Spalte 1, Zeile 23-36 * * Spalte 3, Zeile 43-46 * * Spalte 4, Zeile 42,43 *	1-5,7,10	C08F220/58 C08F226/02 A61K47/32 A61K7/48
X	US 4 585 845 A (ENGELHARDT FRIEDRICH ET AL) 29. April 1986 (1986-04-29) * Ansprüche 1,4,5 * * Spalte 2, Zeile 20-27 * * Spalte 6, Zeile 30-52 * * Spalte 5, Zeile 56 - Spalte 6, Zeile 20 *	1-5	
D,X	EP 0 510 246 A (SHOWA DENKO KK) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) * Ansprüche 1,3,5-10 * * Seite 4, Zeile 12,33,34 * * Seite 5, Zeile 56 * * Seite 6, Zeile 1-14,58 * * Seite 7, Zeile 21 * * Beispiel 9 * * Seite 28, Zeile 58 *	1-7, 10-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)  C08F A61K
P,X	EP 0 936 228 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 18. August 1999 (1999-08-18) * Ansprüche 1-22 * * Beispiel 6 * * Seite 5, Zeile 11-16 *	1-5,7	
D,A	EP 0 816 403 A (CLARIANT GMBH) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 1-10 *	1-13	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>28. April 2000</b>	
		Prüfer <b>Rose, E</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 1919

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 624 795 A (DAWSON JEFFREY C ET AL) 25. November 1986 (1986-11-25) * Ansprüche 1,2 * * Spalte 6, Zeile 43,44 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>28. April 2000</b>	
		Prüfer <b>Rose, E</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 1919

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-04-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4471097 A	11-09-1984	AU 1019483 A	28-07-1983
		BR 8208082 A	08-05-1984
		DK 411183 A	09-09-1983
		WO 8302449 A	21-07-1983
		EP 0111486 A	27-06-1984
		FI 832997 A	22-08-1983
		IT 1201961 B	02-02-1989
		NO 833078 A	26-08-1983
		ZA 8300134 A	28-12-1983
US 4585845 A	29-04-1986	DE 3314569 A	25-10-1984
		AT 36168 T	15-08-1988
		BR 8401839 A	27-11-1984
		CA 1225794 A	18-08-1987
		DE 3473154 D	08-09-1988
		EP 0123297 A	31-10-1984
		JP 60042403 A	06-03-1985
		NO 841405 A	23-10-1984
EP 0510246 A	28-10-1992	JP 4323213 A	12-11-1992
		DE 69122377 D	31-10-1996
		DE 69122377 T	10-04-1997
		US 5338815 A	16-08-1994
		US 5280095 A	18-01-1994
EP 0936228 A	18-08-1999	DE 19806482 A	19-08-1999
		JP 11335426 A	07-12-1999
EP 0816403 A	07-01-1998	DE 19625810 A	02-01-1998
		CA 2209060 A	28-12-1997
US 4624795 A	25-11-1986	CA 1246852 A	20-12-1988

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82